



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:	102 30 984.1
Anmeldetag:	10. Juli 2002
Anmelder/Inhaber:	Agfa-Gevaert Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE
Bezeichnung:	Farbfotografisches Kopiermaterial
IPC:	G 03 C 7/32

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Joost

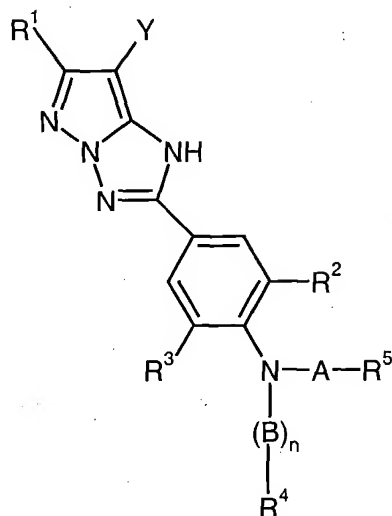
Farbfotografisches Kopiermaterial

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Kopiermaterial mit der Kombination bestimmter Purpur- und bestimmter Blaugrünkuppler.

Farbfotografische Kopiermaterialien sind insbesondere Materialien für Aufsichtsbilder oder Displays, die in aller Regel ein positives Bild aufweisen. Sie sind somit kein Aufnahmematerial wie farbfotografische Filme.

Farbfotografische Kopiermaterialien enthalten üblicherweise wenigstens eine rotempfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht.

Aus EP 571 959 sind neuartige Purpurkuppler bekannt geworden, die sich durch reine Farben und hervorragende Stabilität der daraus hergestellten Farbstoffe auszeichnen. Sie entsprechen der Formel



(I),

in der

R^1 einen tertiären Alkylrest,

5 R^2 und R^3 jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Substituentengruppe,

Y ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen Aryloxyrest,

A und B jeweils -CO- oder -SO₂-,

10

n 0 oder 1,

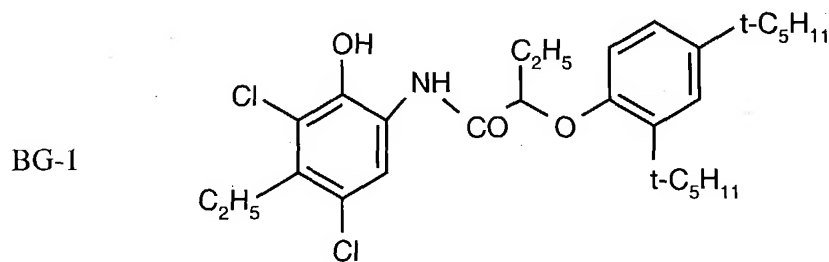
R^4 ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest oder einen Arylrest und

15 R^5 einen Alkylrest, einen Arylrest, einen Alkoxyrest, einen Alkylaminorest oder einen Arylaminorest bedeuten oder

R^4 und R^5 verbunden sein können, um einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring zu bilden,

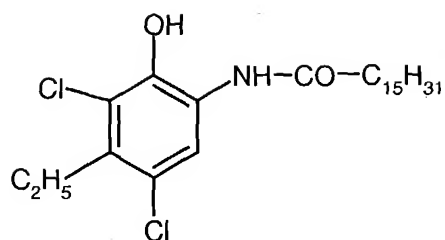
20

und werden zusammen mit bekannten Blaugrünkupplern verwendet, z.B. mit den folgenden Verbindungen BG-1 bis BG-5

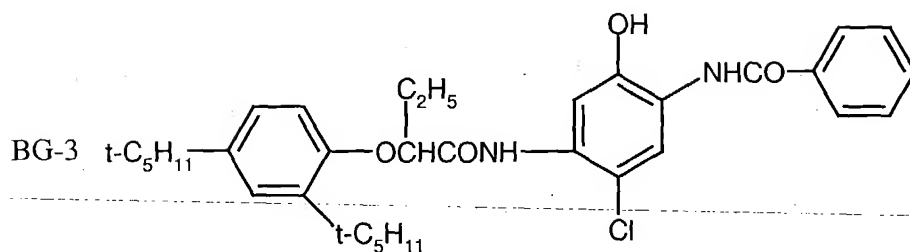


25

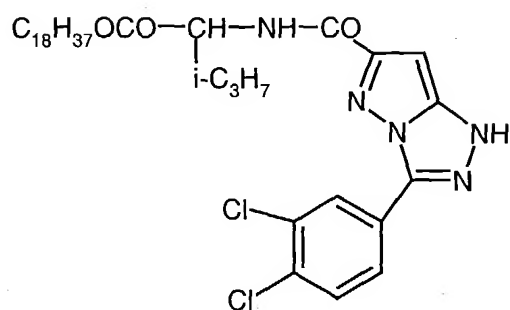
BG-2



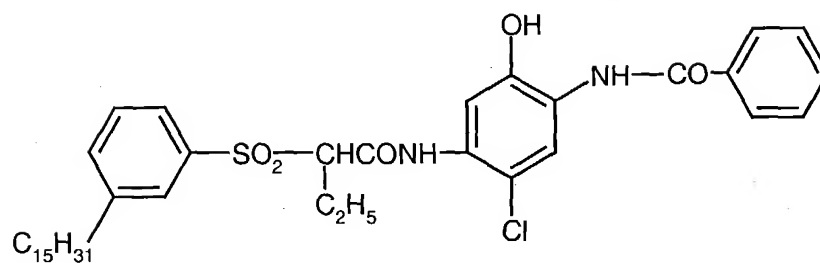
BG-3



BG-4



BG-5

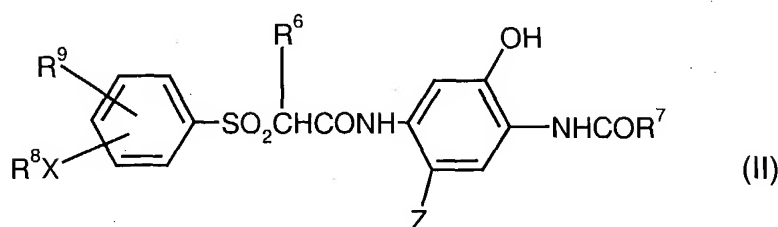


- 5 Allerdings hat diese Kombination den Nachteil, dass nicht gleichzeitig gute Farbwiedergabe, Dunkelstabilität und Lichtstabilität für Cyan und Purpur erzielt werden kann.

Aufgabe der Erfindung war, den vorstehend bezeichneten Nachteil zu überwinden. Überraschenderweise gelingt dies, wenn die Purpurkuppler der Formel (I) gemeinsam mit Blaugrünkupplern der Formel (II) verwendet werden.

5

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Kopiermaterial mit einem Träger, wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden und wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass der Purpurkuppler der Formel (I) und der Blaugrünkuppler der Formel



entspricht, wobei in Formel (II)

15

R^6 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

R^7 eine Alkyl-, Aryl- oder Hetarylgruppe,

20

R^8 eine Alkyl- oder Arylgruppe,

R^9 eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Acylamino-, Sulfonyloxy-, Sulfamoylamino-, Sulfonamido-, Ureido-, Hydroxycarbonyl-, Hydroxycarbonylamino-, Carbamoyl-, Alkylthio-, Arylthio-, Alkylamino- oder Arylaminogruppe oder ein Wasserstoffatom,

25

Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe,

X S, NH oder NR^{10} und

5

R^{10} eine Alkyl- oder Arylgruppe bedeuten.

Vorzugsweise gelten folgende Bedeutungen:

10

R^6 = eine Alkylgruppe;

R^7 = unsubstituierte oder substituierte Phenyl-, Thienyl- oder Thiazolylgruppe;

R^8 = Alkylgruppe;

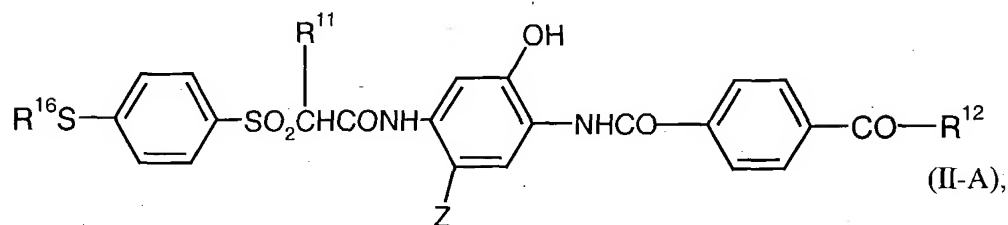
R^9 = Wasserstoffatom;

Z = Cl;

15

X = S.

Besonders bevorzugt entspricht der Blaugrünkuppler der Formel



20

worin

R^{11} ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

R^{12} OR^{13} oder $\text{NR}^{14}\text{R}^{15}$,

25

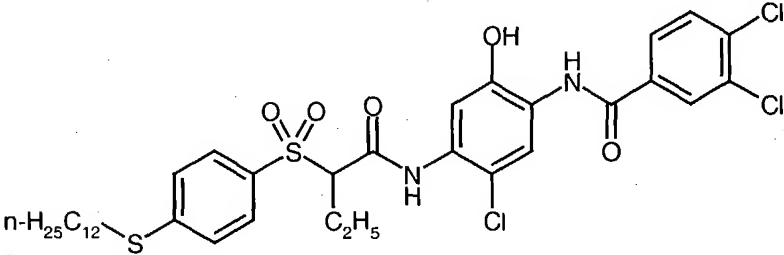
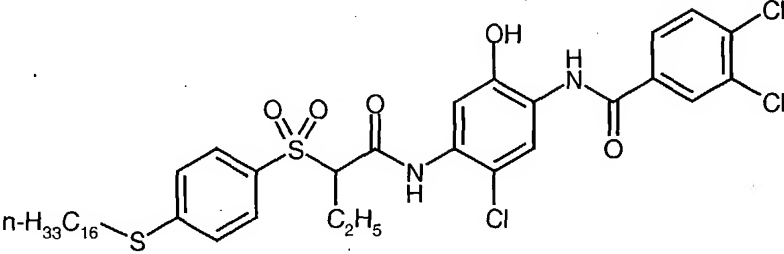
R^{13} eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

- R^{14} eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,
- R^{15} ein Wasserstoffatom oder eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,
- 5 R^{16} eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe und
- Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten

10

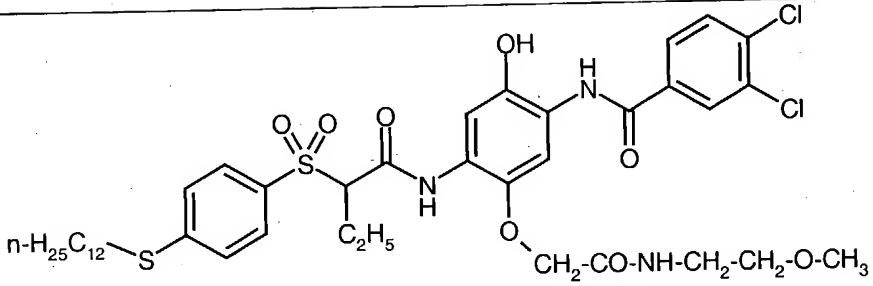
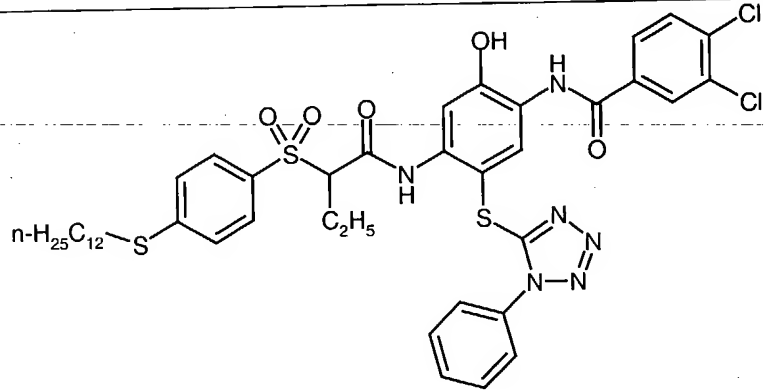
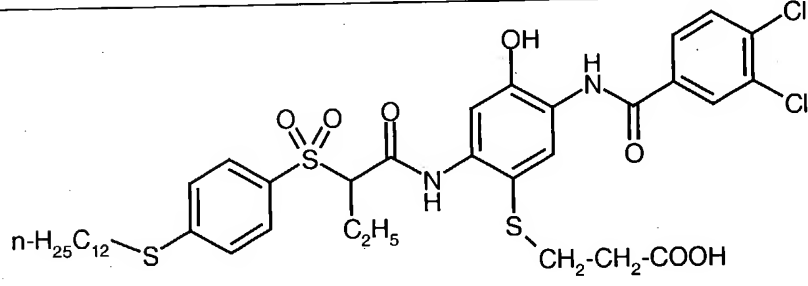
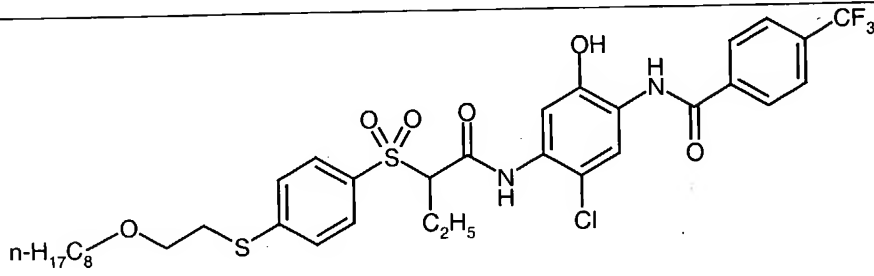
und wobei die Gesamtzahl der C-Atome der Alkylgruppen R^{13} bis R^{16} in einem Kupplermolekül 8 bis 18 beträgt.

Geeignete Blaugrünkuppler sind:

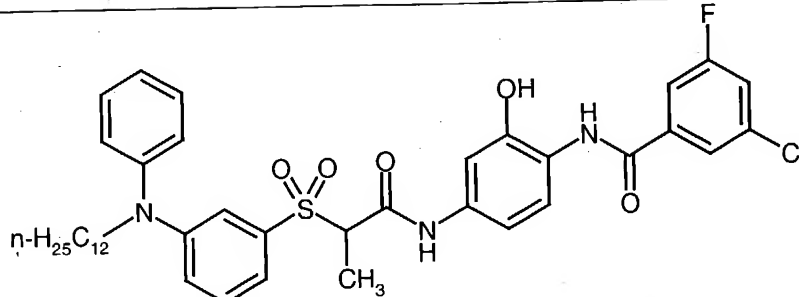
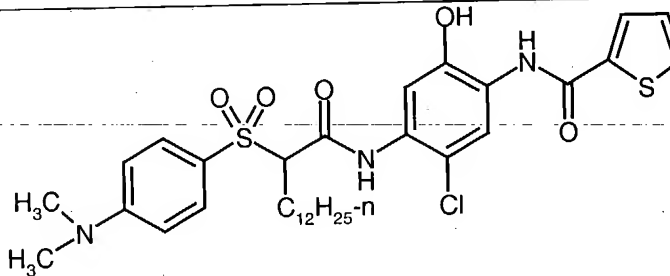
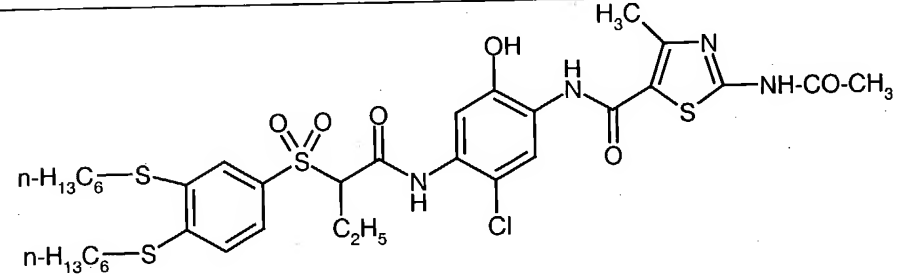
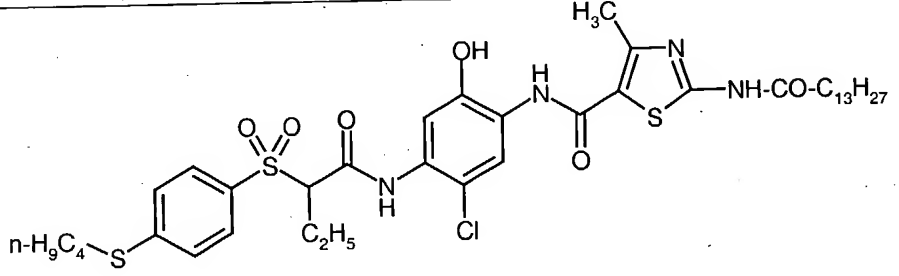
II-1	
II-2	

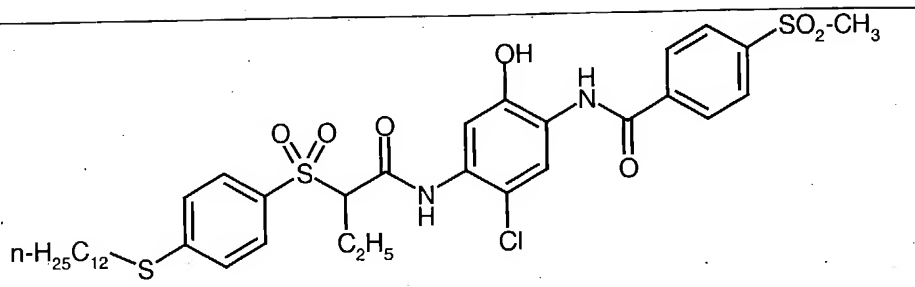
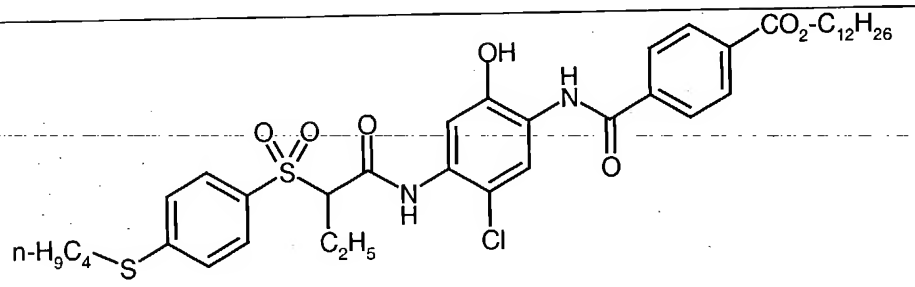
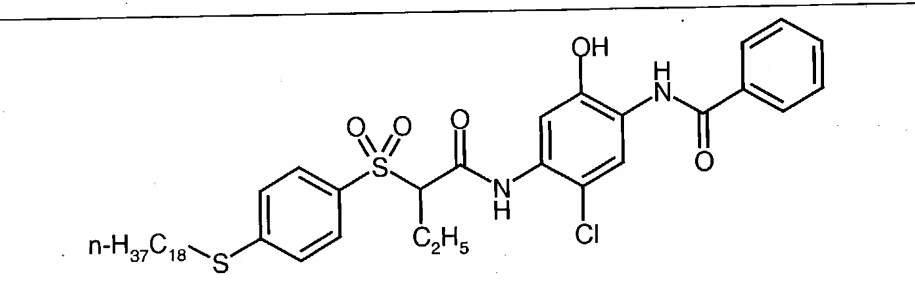
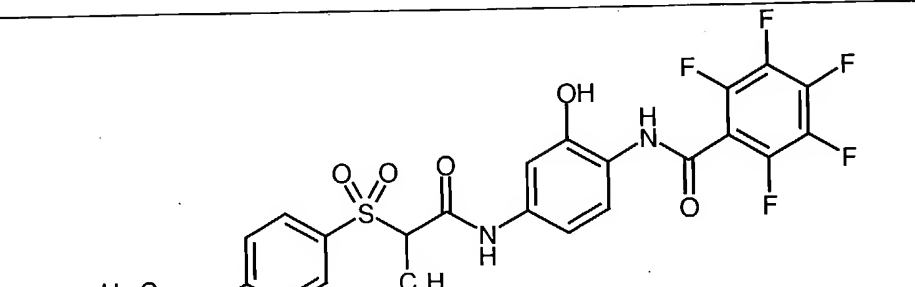
II-3	 <chem>CCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)Nc2cc(O)c(Cl)cc2NC(=O)c3ccc(C(=O)OCCCC)cc3</chem>
II-4	 <chem>CCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)Nc2cc(O)c(Cl)cc2NC(=O)c3cc(Cl)ccc3</chem>
II-5	 <chem>CCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)Nc2cc(O)c(Cl)cc2NC(=O)c3cc(Cl)ccs3</chem>
II-6	 <chem>CCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)Nc2cc(O)c(Cl)cc2NC(=O)c3cc(C)c(C)s3</chem>

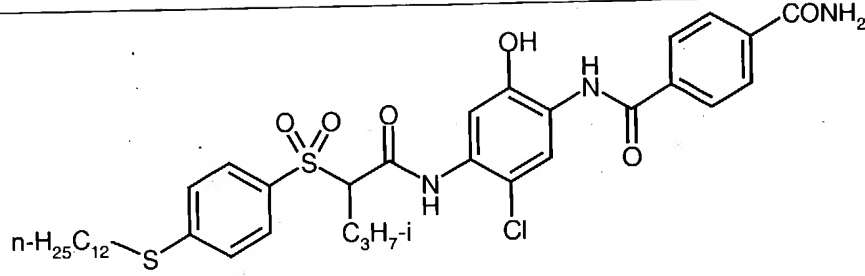
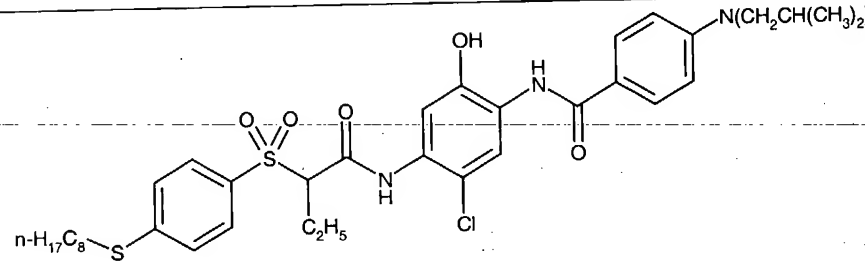
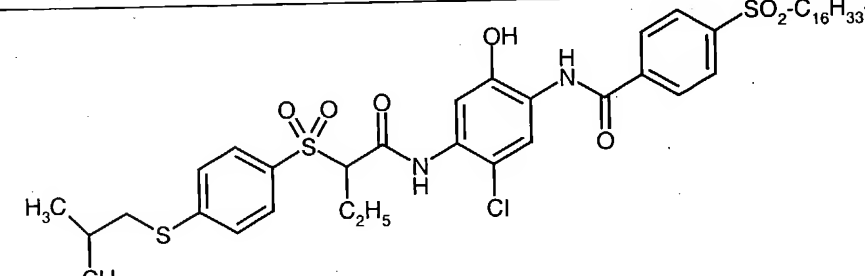
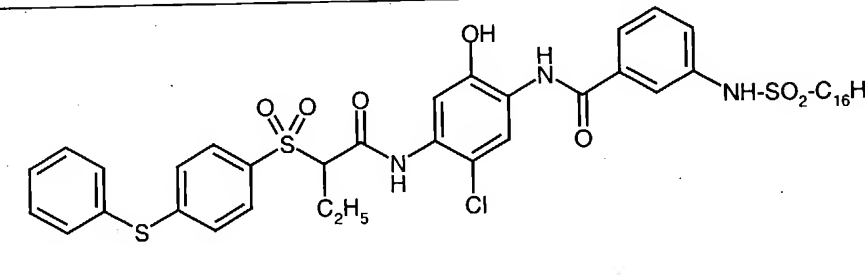
II-7	 <chem>CCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C2=CC=C(C=C2)C(=O)Nc3cc(O)c(NC(=O)c4ccc(Cl)cc4)c(Cl)c3</chem>
II-8	 <chem>CCCCOC1=CC=C(C=C1)SC2=CC=C(C=C2)S(=O)(=O)C3=CC=C(C=C3)C(=O)Nc4cc(O)c(NC(=O)c5cc(Cl)c(Cl)cc5)c(Cl)c4</chem>
II-9	 <chem>CCCCCCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C2=CC=C(C=C2)C(=O)Nc3cc(O)c(NC(=O)c4ccc(F)cc4)c(Oc5ccc(OC)cc5)c3</chem>
II-10	 <chem>CCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C2=CC=C(C=C2)C(=O)Nc3cc(O)c(NC(=O)c4cc(Cl)c(Cl)cc4)c(Cl)c3</chem>

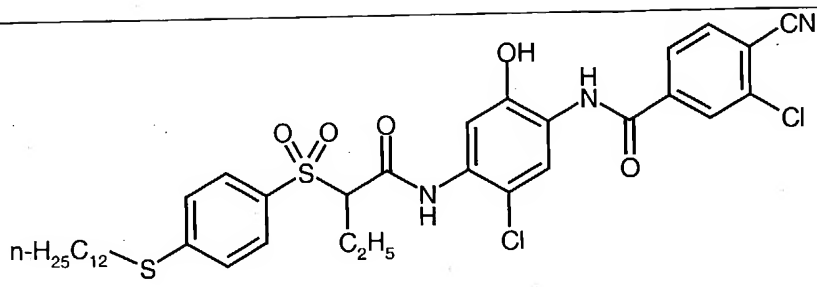
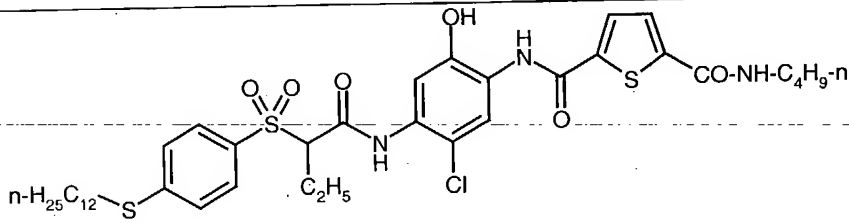
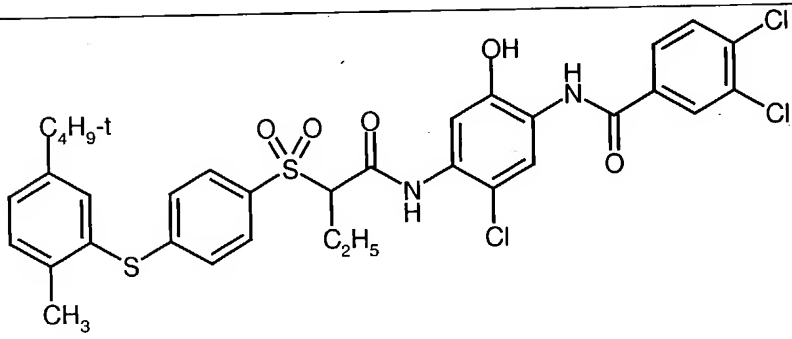
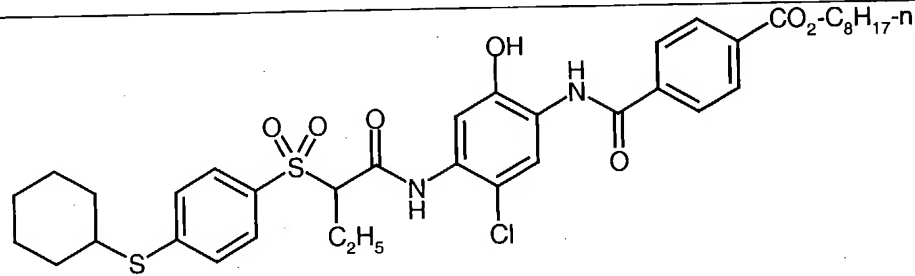
II-11	 <p>Chemical structure of compound II-11: A central benzene ring substituted with a hydroxyl group (OH) at position 1, a 2-chloro-4-chlorobenzoylamino group (NH-CO-C₆H₃Cl₂) at position 2, a 2-ethoxy-2-oxoethylsulfonamido group (NH-CO-CH₂(OC₂H₅)-SO₂-) at position 3, and a 2-(n-dodecylthio)benzoyl group (SO₂-C(=O)-C₆H₄-S-C₁₂H₂₅) at position 4. A methoxyethyl ester group (-CH₂-CO-NH-CH₂-CH₂-O-CH₃) is attached to the benzene ring at position 5 via an ether linkage.</p>
II-12	 <p>Chemical structure of compound II-12: Similar to II-11, but the methoxyethyl ester group is replaced by a 1-phenyl-1H-tetrazol-5-ylthio group (-S-C₅H₄N₄).</p>
II-13	 <p>Chemical structure of compound II-13: Similar to II-11, but the methoxyethyl ester group is replaced by a 2-(n-dodecylthio)ethylcarboxylic acid group (-S-CH₂-CH₂-COOH).</p>
II-14	 <p>Chemical structure of compound II-14: Similar to II-11, but the 2-(n-dodecylthio)benzoyl group is replaced by a 2-(n-octylthio)benzoyl group (SO₂-C(=O)-C₆H₄-S-C₈H₁₇).</p>

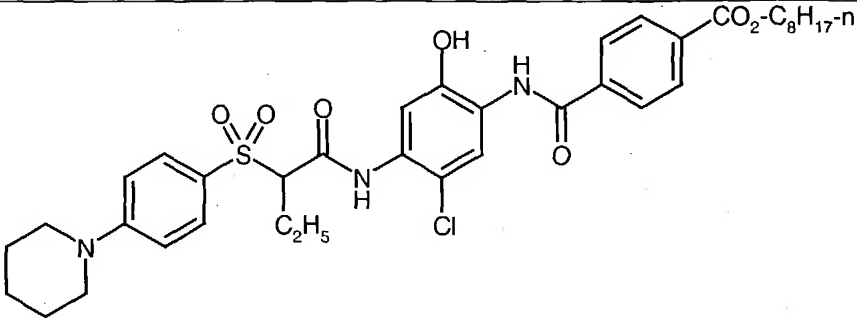
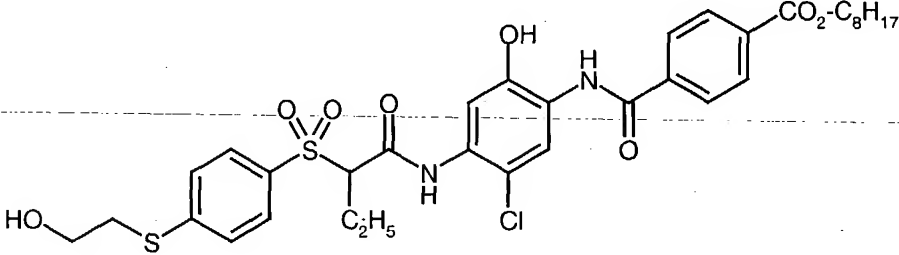
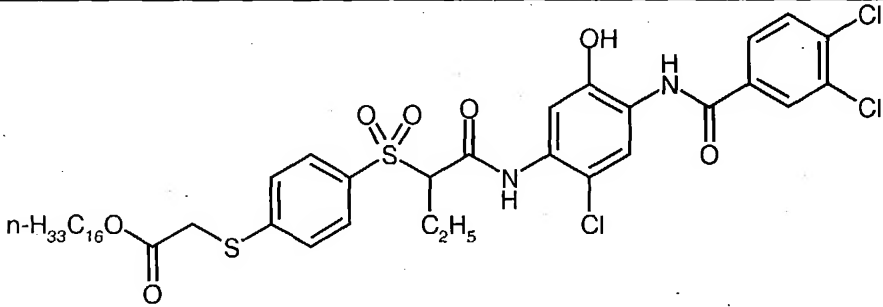
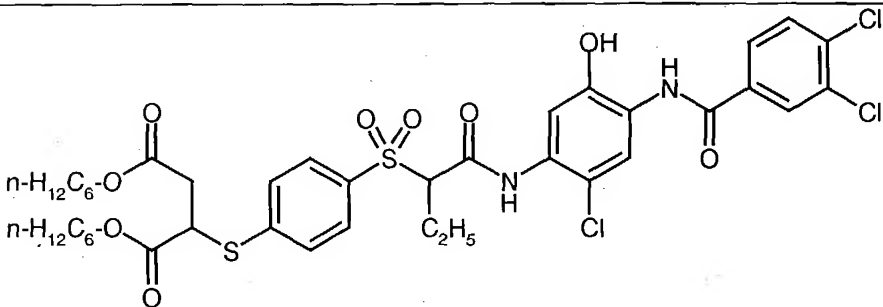
II-15	
II-16	
II-17	
II-18	

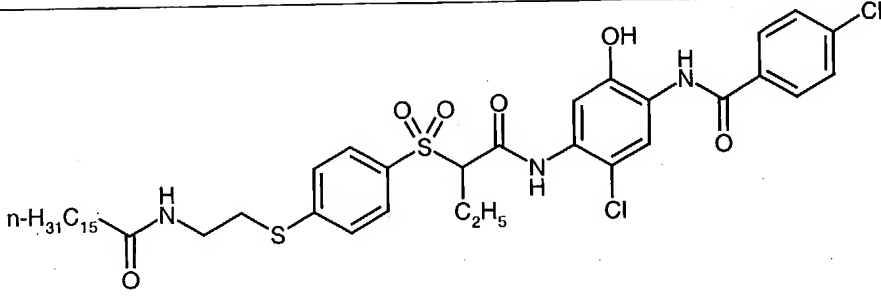
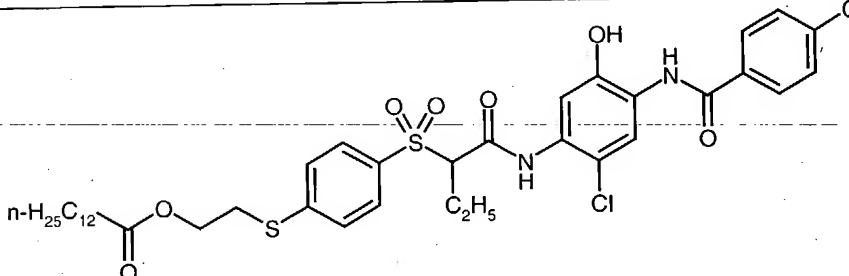
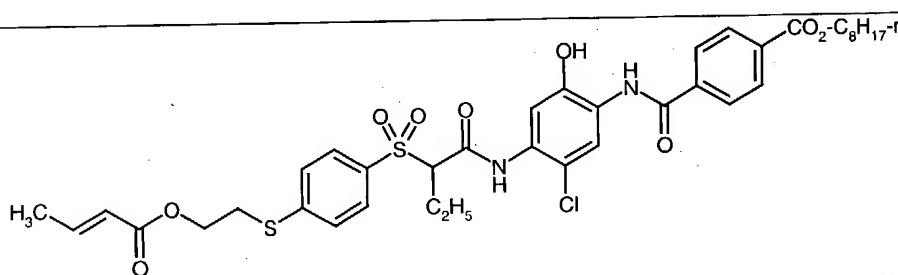
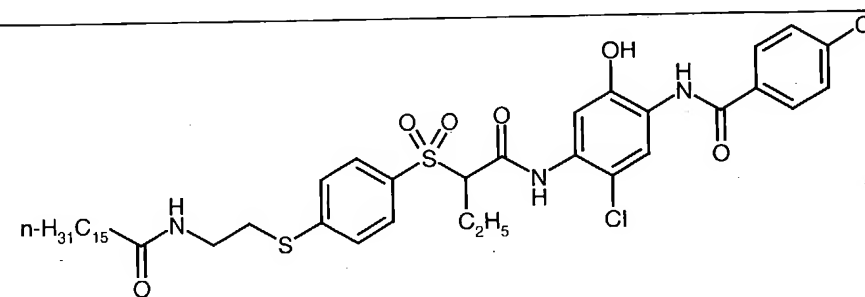
II-19	 <chem>CCCCCN(C1=CC=CC=C1)C(=O)C(=O)Nc2cc(O)c(NC(=O)c3cc(F)c(Cl)cc3)cc2Cl</chem>
II-20	 <chem>CN(C)c1ccc(cc1)C(=O)C(=O)Nc2cc(O)c(NC(=O)c3ccsc3)cc2Cl</chem>
II-21	 <chem>CCCCCSc1ccc(cc1SCCCCC)C(=O)C(=O)Nc2cc(O)c(NC(=O)c3cc(C)nc(NC(=O)C)s3)cc2Cl</chem>
II-22	 <chem>CCCCSc1ccc(cc1)C(=O)C(=O)Nc2cc(O)c(NC(=O)c3cc(C)nc(NC(=O)CCCC)s3)cc2Cl</chem>

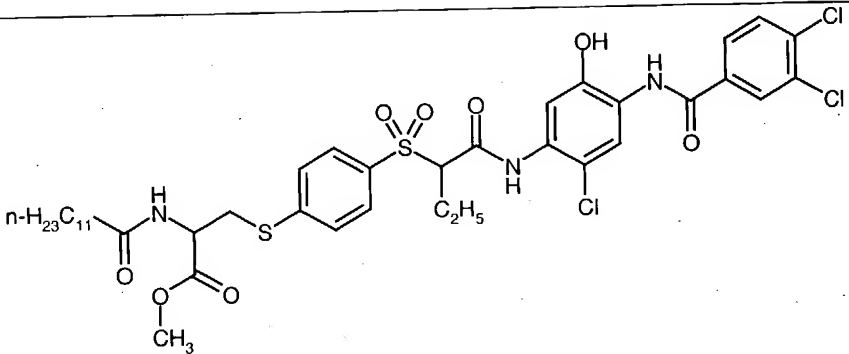
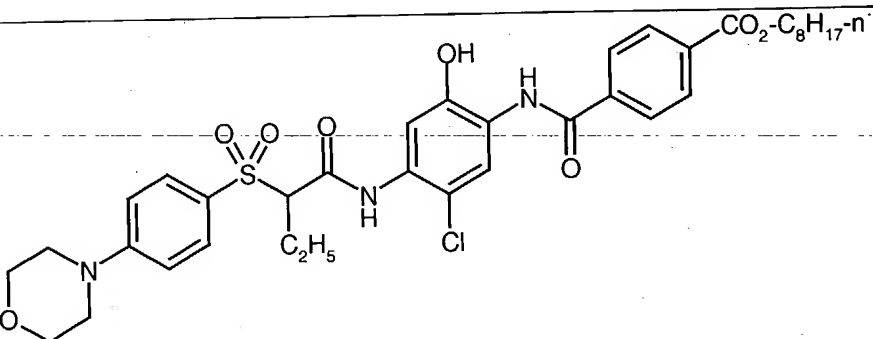
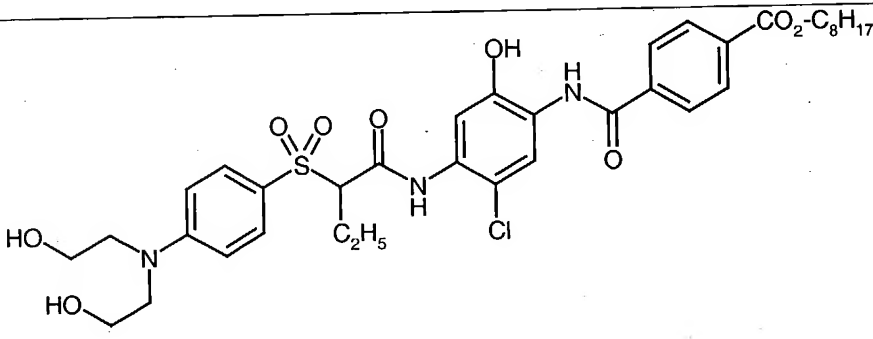
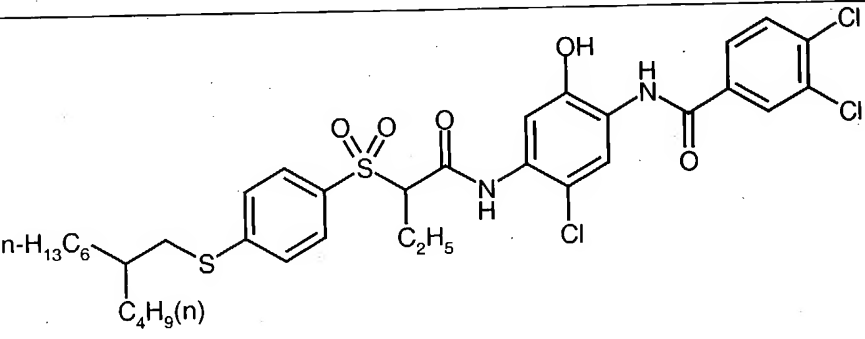
II-23	 <chem>CCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)Nc2cc(O)c(Cl)cc2NC(=O)c3ccc(S(=O)(=O)C)cc3</chem>
II-24	 <chem>CCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)Nc2cc(O)c(Cl)cc2NC(=O)c3ccc(C(=O)OCCCCCCCCCCCC)cc3</chem>
II-25	 <chem>CCCCCCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)Nc2cc(O)c(Cl)cc2NC(=O)c3ccccc3</chem>
II-26	 <chem>CCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)Nc2cc(O)cc(NC(=O)c3cc(F)c(F)c(F)c3F)cc2</chem>

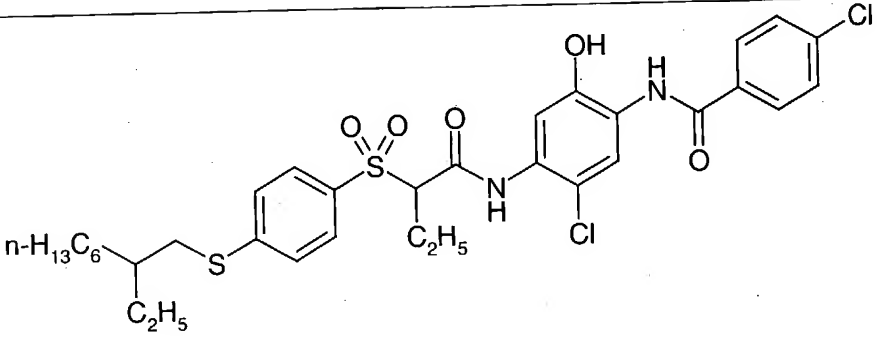
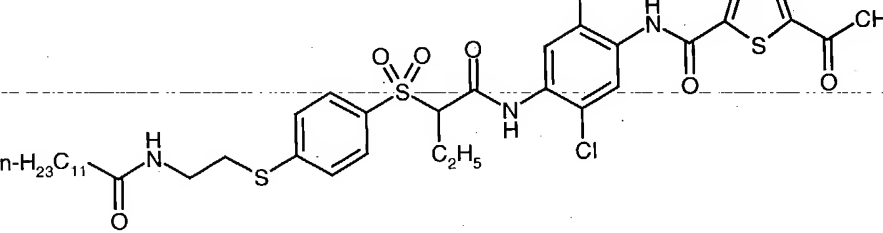
II-27	 <chem>CCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(=O)Nc2cc(O)c(NC(=O)c3ccc(N)cc3)c(Cl)c2CCCI</chem>
II-28	 <chem>CCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(=O)Nc2cc(O)c(NC(=O)c3ccc(N(C)CC)cc3)c(Cl)c2CC</chem>
II-29	 <chem>CCCC(C)CCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(=O)Nc2cc(O)c(NC(=O)c3ccc(S(=O)(=O)CCCCCCCCCCCCCCC)cc3)c(Cl)c2CC</chem>
II-30	 <chem>CC1=CC=C(C=C1)SC2=CC=C(C=C2)S(=O)(=O)C(=O)Nc3cc(O)c(NC(=O)c4ccc(NS(=O)(=O)CCCCCCCCCCCCCCC)cc4)c(Cl)c3CC</chem>

II-31	
II-32	
II-33	
II-34	

II-35	
II-36	
II-37	
II-38	

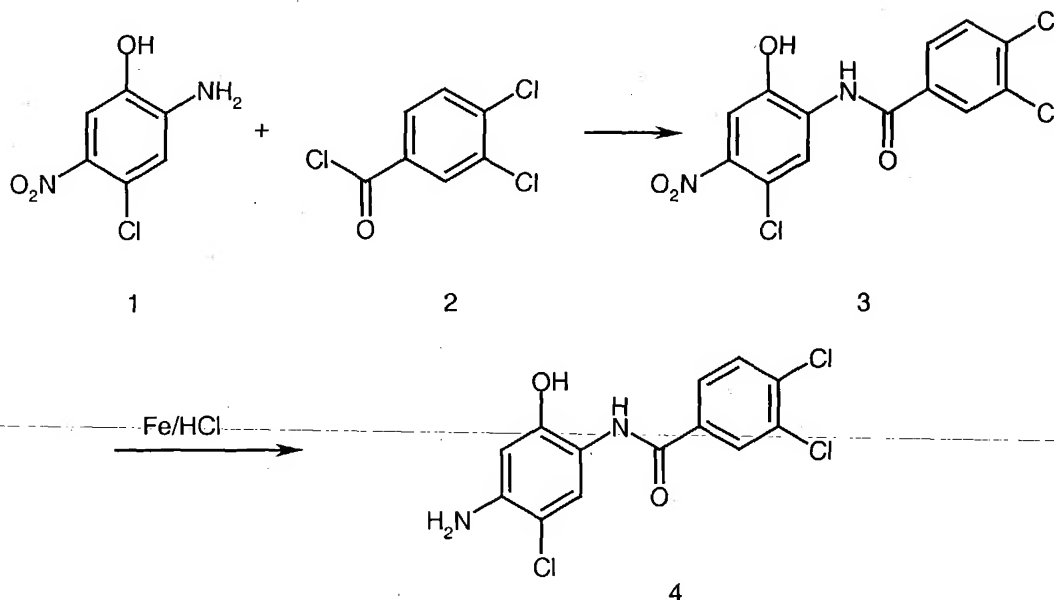
II-39	 <p>Chemical structure of compound II-39: $n\text{-H}_{31}\text{C}_{15}\text{-C(=O)-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-C(=O)-NH-C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{Cl})\text{-NH-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$</p>
II-40	 <p>Chemical structure of compound II-40: $n\text{-H}_{25}\text{C}_{12}\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-C(=O)-NH-C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{Cl})\text{-NH-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$</p>
II-41	 <p>Chemical structure of compound II-41: $\text{H}_3\text{C-CH=CH-C(=O)-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-C(=O)-NH-C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{Cl})\text{-NH-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-n}$</p>
II-42	 <p>Chemical structure of compound II-42: $n\text{-H}_{31}\text{C}_{15}\text{-C(=O)-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-C(=O)-NH-C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{Cl})\text{-NH-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}$</p>

II-43	 <chem>CCCCCCCCCCCCCCCCCCCC(=O)NC(=O)OC(=O)CSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(=O)NC2=CC(=C(C=C2)O)C(Cl)=C(NC(=O)C3=CC(=C(C=C3)Cl)Cl)C3=CC(=C(C=C3)Cl)Cl</chem>
II-44	 <chem>CCCCCCCCCCCCCCCCCCCC(=O)NC(=O)OC(=O)CN1CCOCC1C2=CC=C(C=C2)S(=O)(=O)C(=O)NC3=CC(=C(C=C3)O)C(Cl)=C(NC(=O)C4=CC(=C(C=C4)C(=O)OCCCCCCCC)C=C4)C4=CC(=C(C=C4)Cl)Cl</chem>
II-45	 <chem>CCCCCCCCCCCCCCCCCCCC(=O)NC(=O)OC(=O)CN(CCO)CCOCC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(=O)NC2=CC(=C(C=C2)O)C(Cl)=C(NC(=O)C3=CC(=C(C=C3)C(=O)OCCCCCCCC)C=C3)C3=CC(=C(C=C3)Cl)Cl</chem>
II-46	 <chem>CCCCCCCCCCCCCCCCCCCC(=O)NC(=O)OC(=O)CSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(=O)NC2=CC(=C(C=C2)O)C(Cl)=C(NC(=O)C3=CC(=C(C=C3)Cl)Cl)C3=CC(=C(C=C3)Cl)Cl</chem>

II-47	 <p>Chemical structure of compound II-47: A molecule featuring a central sulfonamide group. The sulfonamide nitrogen is connected to a 2-chloro-4-hydroxyphenyl ring. The sulfonamide sulfur is connected to a 4-((2-ethyl-1-(n-hexylthio)ethyl)sulfonyl)phenyl group. The sulfonamide nitrogen is also connected to a 4-chlorobenzoyl group.</p> <chem>CCCCC[C@H](C)SC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)Nc2cc(O)c(Cl)cc2NC(=O)c3ccc(Cl)cc3</chem>
II-48	 <p>Chemical structure of compound II-48: A molecule featuring a central sulfonamide group. The sulfonamide nitrogen is connected to a 2-chloro-4-hydroxyphenyl ring. The sulfonamide sulfur is connected to a 4-((2-ethyl-1-(n-undecylthio)ethyl)sulfonyl)phenyl group. The sulfonamide nitrogen is also connected to a 2-acetylthiophen-5-yl group.</p> <chem>CCCCCCCCCCCC(=O)NCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)Nc2cc(O)c(Cl)cc2NC(=O)c3cc(C(C)=O)sc3</chem>

Synthese des Kupplers II-1

Synthese der phenolischen Kupplerzwischenstufe



5

Zu 165 g (0,87 mol) 2- Amino-4-chlor-5-nitrophenol **1** in 500 ml N-Methylpyrrolidon wird unter Rühren eine Lösung von 185 g (0,87 mol) 3,4-Dichlorbenzoylchlorid **2** in 50 ml N-Methylpyrrolidon zugetropft. 1 Stunde bei Raumtemperatur, dann 2 Stunden bei 60 - 65°C nachrühren. Nach dem Abkühlen langsam mit 500 ml Wasser versetzen und absaugen. Zweimal mit Wasser, dann zweimal mit Methanol verrühren und absaugen.

10

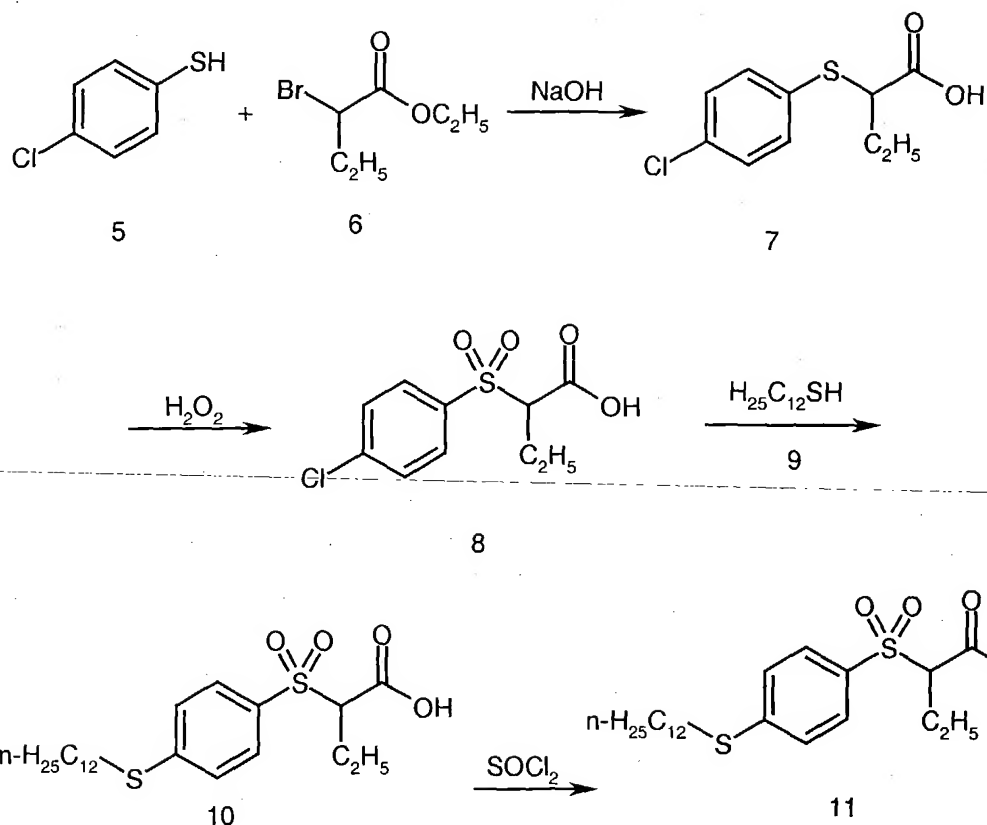
Ausbeute 310 g (98 %) **3**

15

Eine Mischung von 310 g (0,86 mol) 3, 171 g Eisenpulver, 2,2 l Ethanol und 700 ml N-Methylpyrrolidon wird unter Rühren auf 65°C erhitzt. Das Heizbad wird entfernt und innerhalb von 2 Stunden werden 750 ml konz. Salzsäure zugetropft. Anschließend wird 1 Stunde am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird 1 l Wasser zugesetzt und abgesaugt, mit 2 N Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, bis das Ablaufwasser farblos ist. Den Rückstand mit 1,5 l Wasser verrührt, durch Zugabe von Natriumacetat neutralisiert und abgesaugt. Noch zweimal mit 1,5 l Methanol verrühren und absaugen.

5
10Ausbeute 270 g (95%) 4

Synthese des Ballastrestes



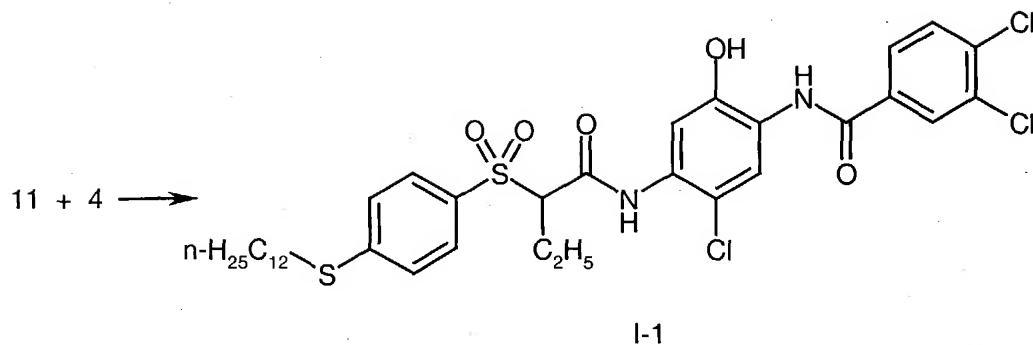
- 5 Zu einer Mischung von 520 g (3,6 mol) 4-Chlorthiophenol **5** und 652 g (3,6 mol) 2-Brombuttersäureethylester **6** in 1 l Ethanol werden unter Rühren innerhalb 1 Stunde 320 g (3,6 mol) Natronlauge 45%ig zugetropft. Die Reaktion ist stark exotherm, die Temperatur wird durch Kühlen bei 75 - 80°C gehalten, anschließend wird 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Weitere 400 g (4,5 mol) Natronlauge werden langsam zugetropft (schwach exotherm). Nach weiteren 2 Stunden Rückfluss wird abgekühlt und 1
- 10 l Wasser zugesetzt. Anschließend wird zweimal mit 250 ml Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Das viskose Öl **7** (830 g, enthält noch Toluol) wird ohne Reinigung weiter umgesetzt.
- 15 Zu einer Lösung von 830 g (3,6 mol) der Verbindung **7** und 10 ml Natriumwolframat-Lsg (20%ig) in Eisessig werden 760 ml Wasserstoffperoxid (35%ig) zugetropft:

die ersten 300 ml zunächst unter Kühlung bei 35 - 40°C, nach Entfernung der Kühlung, die restlichen 360 ml bei 90 - 95°C. Nach Beendigung der Zugabe wird 1 Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Überschüssiges Peroxid wird durch Zugabe von Natriumsulfit vernichtet. Das Reaktionsgemisch wird mit 2 l Essigester und 2 l Wasser versetzt, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 700 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 700 ml Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird in 300 ml Essigester heiß gelöst, abgekühlt und bei beginnender Kristallisation mit 1 l Hexan versetzt. Anschließend wird kalt abgesaugt und mit etwas Hexan nachgewaschen. Es werden 835 g (88%) der Verbindung 8 erhalten.

131 g (0,5 mol) 8 und 111 g (0,55 mol) Dodecylmercaptan 9 werden in 300 ml 2-Propanol unter Rühren mit 90 g (1 mol) Natronlauge (45%ig) versetzt. Nach Zugabe von 2,5 g Tetrabutylammoniumbromid und 2,5 g Kaliumjodid wird 11 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten werden 350 ml Wasser zugesetzt, mit ca. 60 ml konz. Salzsäure wird auf pH 1 - 2 gestellt. Anschließend wird zweimal mit 100 ml Essigester extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit jeweils 150 ml Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird mit 500 ml Hexan verrührt und bei 0 - 5°C abgesaugt. Nach Umkristallisation aus 500 ml Hexan / Essigester (10 : 1) erhält man 177 g 10 (82%, Fp.: 82°C).

128 g (0,3 mol) 10 und 1 ml Dimethylformamid werden in 300 ml Toluol auf 65°C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 75 ml (1 mol) Thionylchlorid innerhalb 1 Stunde zugetropft. Nach weiteren 5 Stunden wird im Vakuum eingengt. Das hochviskose Öl (11, 134 g) wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

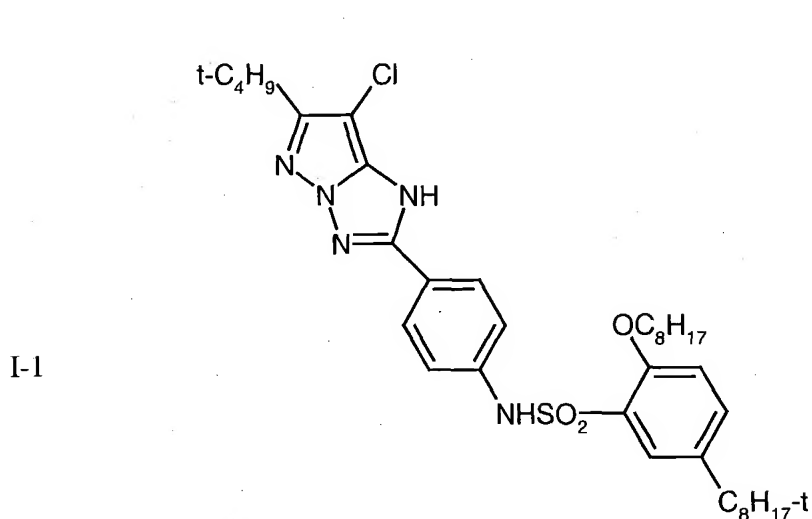
Synthese des Kupplers II-1



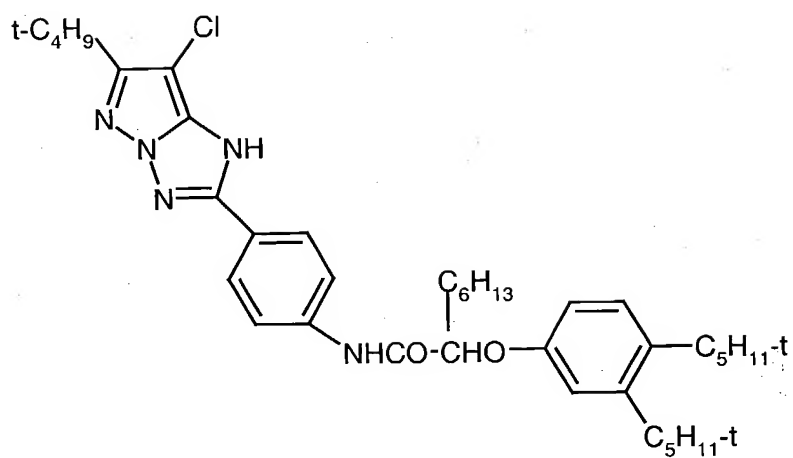
- 5 Zu 66 g (0,2 mol) **4** in 200 ml N-Methylpyrrolidon werden 100 g Rohprodukt **11** (ca. 0,2 mol) in 100 ml N-Methylpyrrolidon bei 5 - 10°C zugetropft. Zunächst wird 2 Stunden bei Raumtemperatur, anschließend 2 Stunden bei 60°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird heiß filtriert, das Filtrat mit 500 ml Acetonitril versetzt, auf 0°C gekühlt, abgesaugt und mit 50 ml Acetonitril nachgewaschen. Das Produkt wird
- 10 mit 500 ml Methanol und 1 l Wasser versetzt, verrührt, abgesaugt, anschließend mit 300 ml Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 120 g (81%) **I-1**

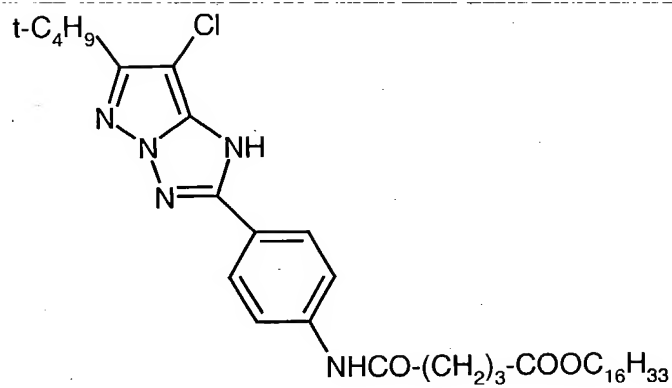
Beispiele für Purpurkuppler der Formel (I) sind:



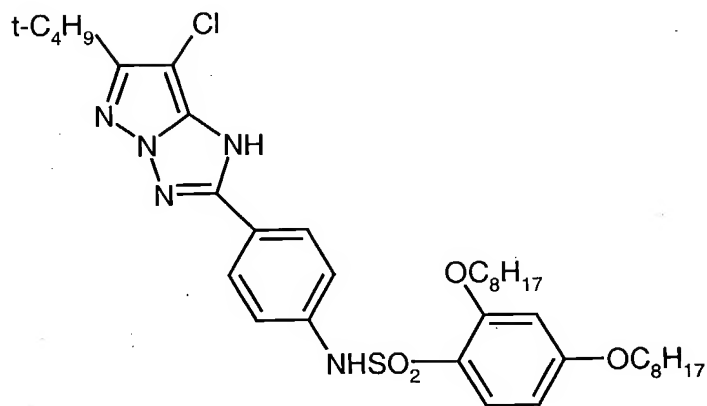
I-2



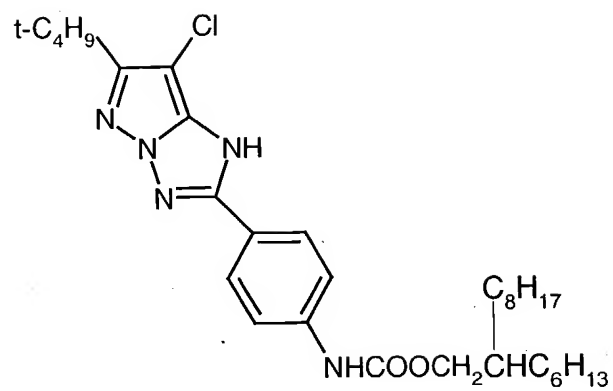
I-3



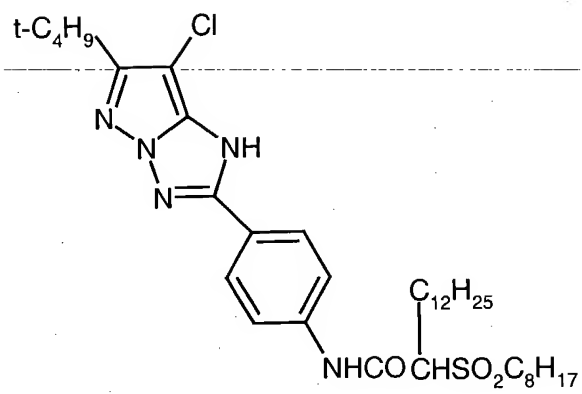
I-4



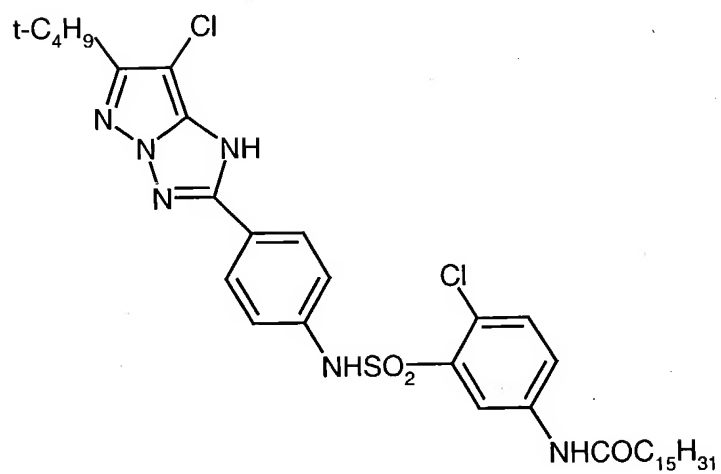
I-5



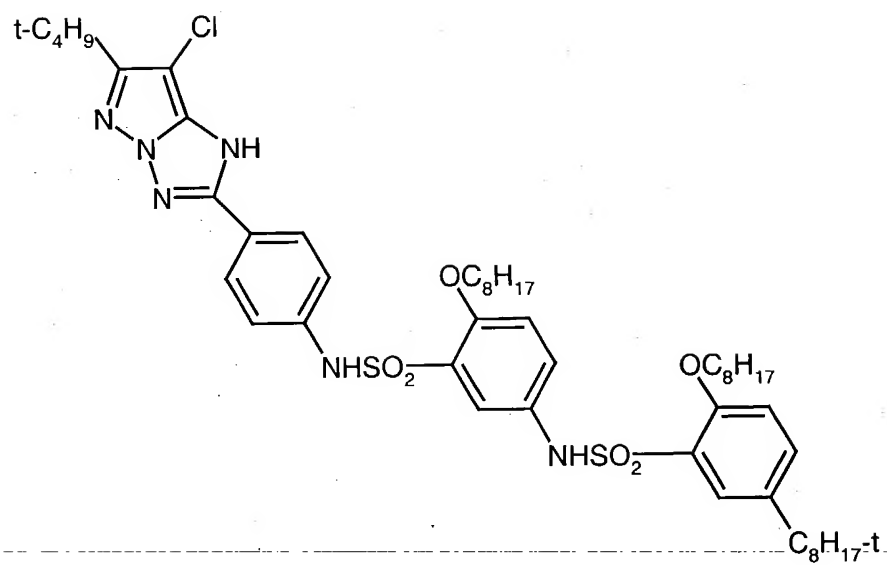
I-6



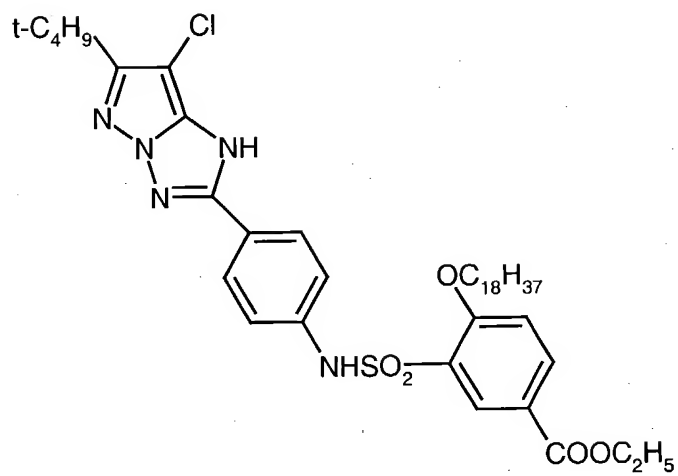
I-7



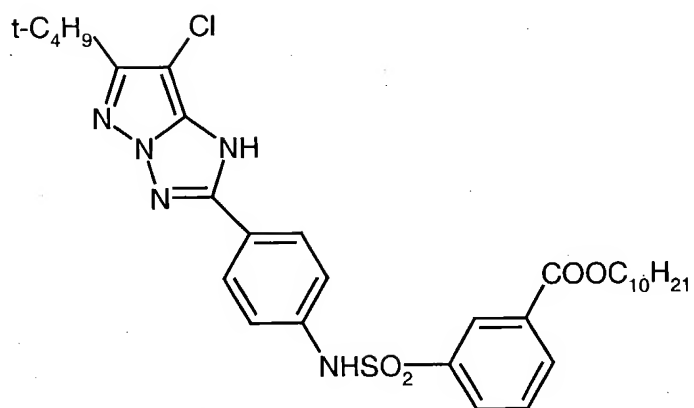
I-8



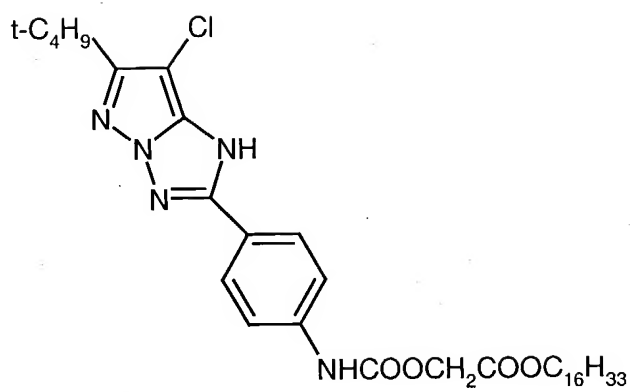
I-9



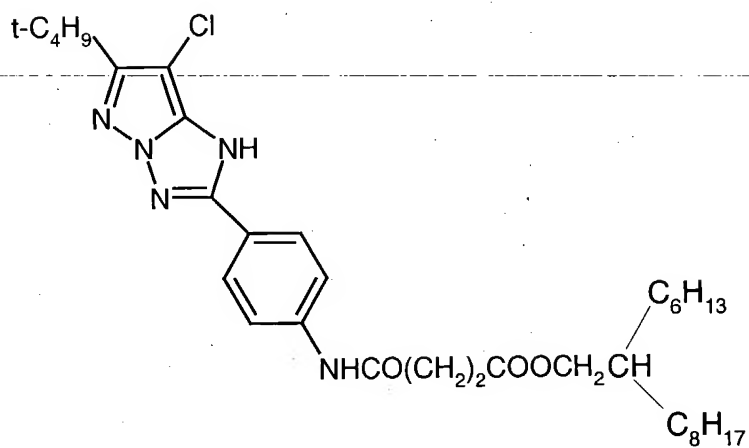
I-10



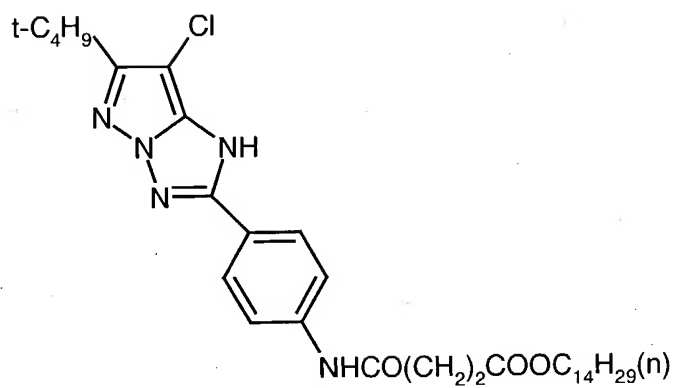
I-11



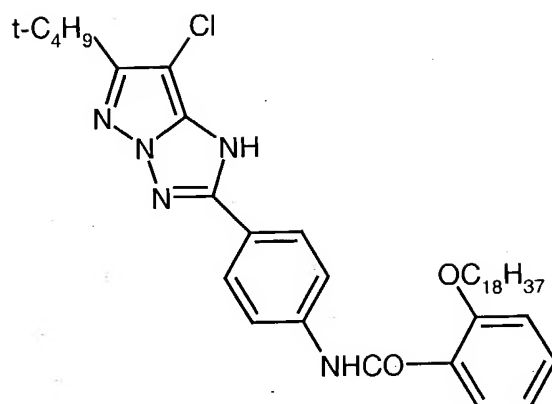
I-12



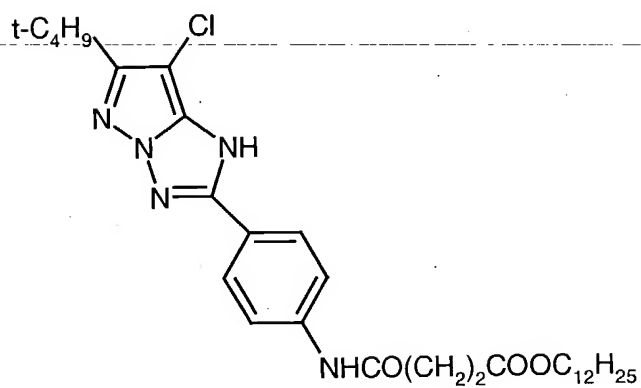
I-13



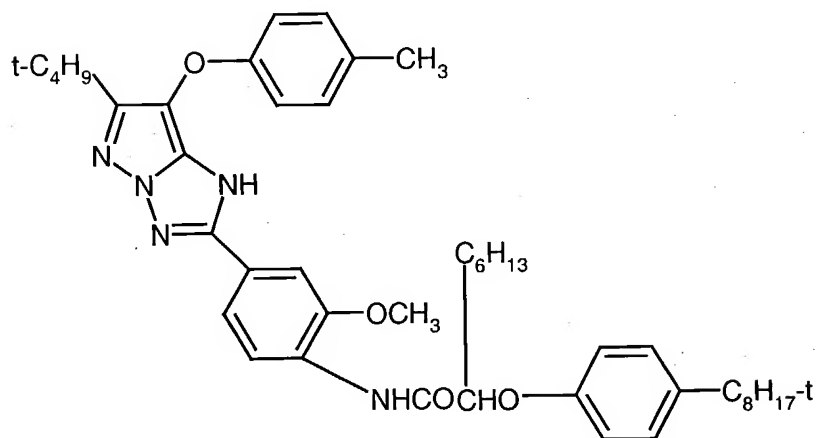
I-14



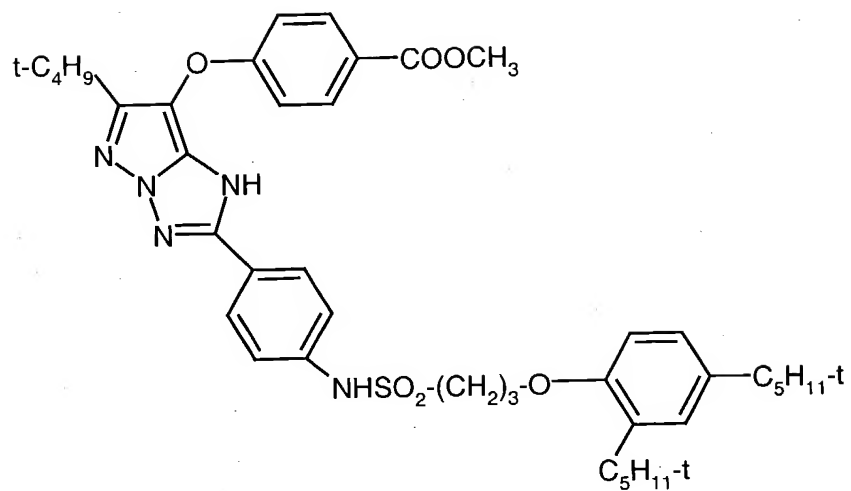
I-15



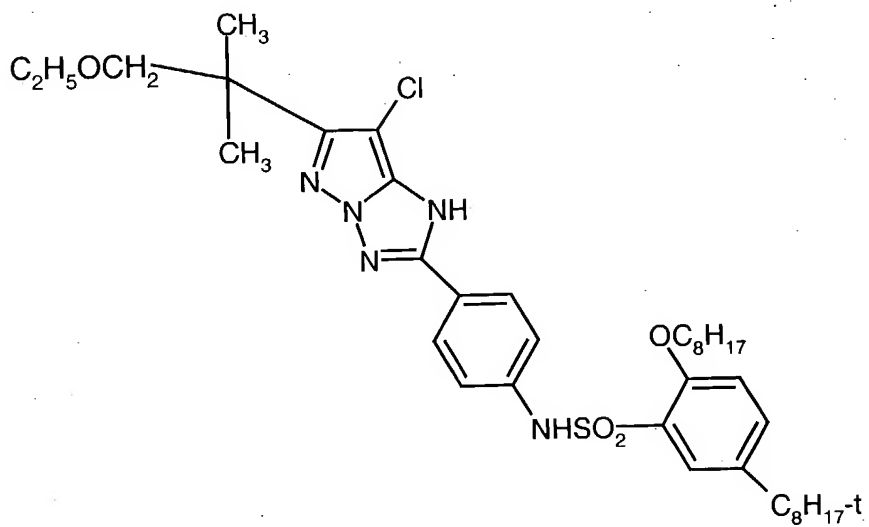
I-16



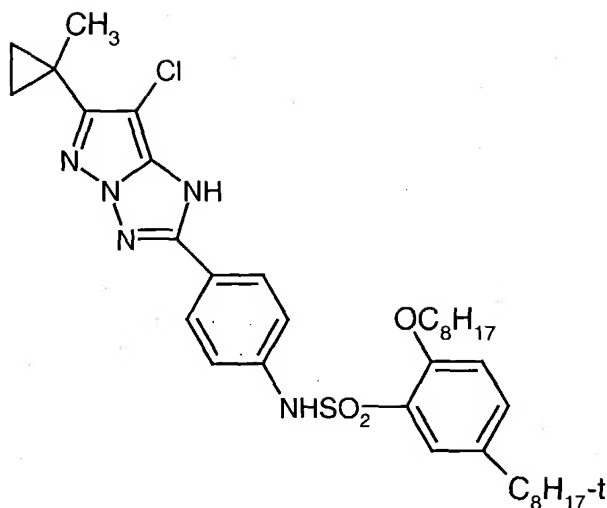
I-17



I-18



I-19



Beispiele für farbfotografische Kopiermaterialien sind farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier und halbtransparentes Displaymaterial. Eine Übersicht findet sich in Research Disclosure 37038 (1995), Research Disclosure 38957 (1996) und Research Disclosure 40145 (1997).

5

Die fotografischen Kopiermaterialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 und in Research Disclosure 38957, Teil XV (1996), S. 627 dargestellt.

10

Die farbfotografischen Kopiermaterialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

15

Je nach Art des fotografischen Kopiermaterials können diese Schichten unterschiedlich angeordnet sein. Dies sei für die wichtigsten Produkte dargestellt:

Farbfotografisches Papier und farbfotografisches Displaymaterial weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf; eine Gelbfilterschicht ist nicht erforderlich.

Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können Farb-papiere auch anders sensibilisierte Zwischenschichten enthalten, über die die Gradation beeinflusst werden kann.

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner und Farbkuppler.

Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 38957, Teil II.A (1996), S. 598.

Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286, in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89 und in Research Disclosure 38957, Teil V.A (1996), S. 603.

Als Rotsensibilisatoren für die rotempfindliche Schicht können darüber hinaus Pentamethincyanine mit Naphthothiazol, Naphthoxazol oder Benzthiazol als basische Endgruppen verwendet werden, welche mit Halogen, Methyl- oder Methoxygruppen substituiert und 9,11-alkylen-, insbesondere 9,11-neopentyl-verbückt sein können. Die N,N'-Substituenten können C₄-C₈-Alkylgruppen sein. Die Methinkette kann zusätzlich noch Substituenten tragen. Es können auch Pentamethine mit nur einer Methylgruppe am Cyclohexenring verwendet werden. Der Rotsensibilisator kann

durch Zusatz heterocyclischer Mercaptoverbindungen supersensibilisiert und stabilisiert werden.

- 5 Die rotempfindliche Schicht kann zusätzlich zwischen 390 und 590 nm, bevorzugt bei 500 nm spektral sensibilisiert sein, um so eine verbesserte Differenzierung der Rottöne zu bewirken.

- 10 Die Spektralsensibilisatoren können in gelöster Form oder als Dispergat der fotografischen Emulsion zugesetzt werden. Sowohl Lösung als auch Dispergat können Zusätze, wie Netzmittel oder Puffer, enthalten.

Der Spektralsensibilisator oder eine Kombination von Spektralsensibilisatoren kann vor, während oder nach der Emulsionsbereitung zugesetzt werden.

- 15 Fotografische Kopiermaterialien enthalten entweder Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 Mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 Mol-% AgCl.

- 20 Die Materialien enthalten außer den erfindungsgemäßen Blaugrün- und Purpurkupplern Gelbkuppler sowie gegebenenfalls in Abmischung mit den erfindungsgemäßen Kupplern weitere Blaugrün- und Purpurkuppler.

- 25 Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288, in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80 und in Research Disclosure 38957, Teil X.B (1996), S. 616. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farhentwickleroxidaionsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt für Kopiermaterialien vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 440 bis 450 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 625 bis 670 nm.

Die in Kopiermaterialien in Zuordnung zu einer blauempfindlichen Schicht üblicherweise eingesetzten Gelbkuppler sind fast durchweg Zweiäquivalentkuppler der Pivaloylacetanilid- und Cyclopropylcarbonylacetanilidreihe.

- 5 Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidaionsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

10

Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84 und in Research Disclosure 38957, Teil X.D (1996), S. 621 ff.

- 15 Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min}-Farbstoffe, Weichmacher (Latices), Biocide und Zusätze zur Verbesserung der Kuppler- und Farbstoffstabilität, zur Verringerung des Farbschleiens und zur Verringerung der Vergilbung und anderes enthalten. Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff und in Research Disclosure 38957, Teile VI, VIII, IX und X (1996), S. 607 und 610 ff.

- 25 Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d.h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

- 30 Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86 und in Research Disclosure 38957, Teil II.B (1996), S. 599.

Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrenswegen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff und in Research Disclosure 38957, Teile XVIII, XIX und XX (1996), S. 630 ff zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

Beispiele

Beispiel 1

- 5 Ein für einen Schnellverarbeitungsprozess geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.
- 10

Schichtaufbau 101

Schicht 1: (Substratschicht)
0,10 g Gelatine

Schicht 2: (blauempfindliche Schicht)
blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,75 µm) aus 0,4 g AgNO₃.

1,25 g Gelatine
0,50 g Gelbkuppler GB-1
0,30 g Trikresylphosphat (TKP)
0,10 g Stabilisator ST-1

Schicht 3: (Zwischenschicht)
0,10 g Gelatine
0,06 g EOP-Fänger SC-1
0,06 g EOP-Fänger SC-2
0,12 g TKP

Schicht 4: (grünempfindliche Schicht)
grünempfindliche Silberhalogenidemulsion 99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm) aus 0,2 g AgNO₃.

1,10 g Gelatine
0,12 g Purpurkuppler PP-1
0,40 g TKP

Schicht 5: (UV-Schutzschicht)

1,05 g Gelatine
0,35 g UV-Absorber UV-1
0,10 g UV-Absorber UV-2
0,05 g UV-Absorber UV-3
0,06 g EOP-Fänger SC-1
0,06 g EOP-Fänger SC-2
0,25 g TKP

Schicht 6: (rotempfindliche Schicht)

rotempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid,
0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,48 μm) aus 0,28 g
 AgNO_3 .

1,00 g Gelatine
0,35 g Blaugrünkuppler BG-1
0,20 g TKP
0,20 g Dibutylphthalat

Schicht 7: (UV-Schutzschicht)

1,05 g Gelatine
0,35 g UV-Absorber UV-1
0,10 g UV-Absorber UV-2
0,05 g UV-Absorber UV-3
0,15 g TKP

Schicht 8: (Schutzschicht)

0,90 g Gelatine
0,05 g Weißtöner W-1
0,07 g Polyvinylpyrrolidon
1,20 ml Silikonöl
2,50 mg Abstandhalter aus Polymethylmethacrylat, mittlere Teil-
chengröße 0,8 μm
0,30 g Soforthärtungsmittel H-1

Die weiteren Schichtaufbauten unterscheiden sich von 101 durch die Blaugrünkupp-
ler und die Purpurkuppler; V sind Vergleichsbeispiele; E sind erfindungsgemäße
Beispiele.

Verarbeitung:

5 Proben des Materials werden hinter einem Graukeil durch einen Rotfilter belichtet
und wie folgt verarbeitet.

a) Farbentwickler - 45 s - 35°C

	Triethanolamin	9,0 g
	N,N-Diethylhydroxylamin	4,0 g
10	Diethylenglykol	0,05 g
	3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methan- sulfonamidoethyl-anilin-sulfat	5,0 g
	Kaliumsulfid	0,2 g
	Triethylenglykol	0,05 g
15	Kaliumcarbonat	22 g
	Kaliumhydroxid	0,4 g
	Ethylendiamintetraessigsäure-di-Na-Salz	2,2 g
	Kaliumchlorid	2,5 g
20	1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure- trinatriumsalz	0,3 g
	auffüllen mit Wasser auf 1 000 ml; pH 10,0	

b) Bleichfixierbad - 45 s - 35°C

	Ammoniumthiosulfat	75 g
25	Natriumhydrogensulfid	13,5 g
	Ammoniumacetat	2,0 g
	Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57 g
	Ammoniak 25 %ig	9,5 g
30	auffüllen mit Essig auf 1 000 ml; pH 5,5	

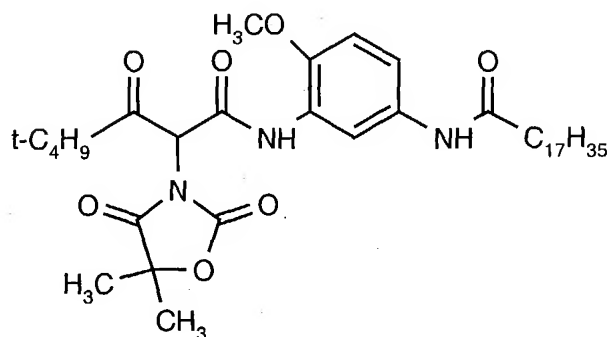
c) Wässern - 2 min - 33°C

d) Trocknen

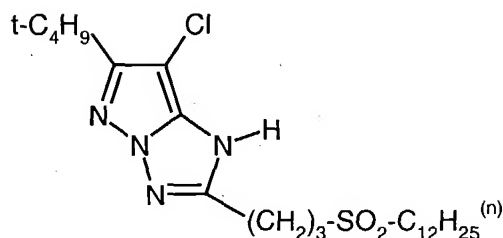
Anschließend werden die prozentualen Gelb- und Blaugrün-Nebendichten bei der Purpurdichte $D_{pp} = 1,0$ (ND_{gb} , ND_{bg}) und die prozentualen Gelb- und Purpur-Nebendichten bei der Blaugründichte $D_{bg} = 1,0$ bestimmt (ND_{gb} , ND_{pp}). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Außerdem werden die Proben 42 Tage bei 85°C und 60 % rel. Feuchte dunkel gelagert und die prozentualen Dichterückgänge bei der Dichte 1,0 ($\Delta DD_{1,0}$) ermittelt. Weitere Proben werden mit Licht einer auf Tageslicht normierten Xenonlampe bei 35°C und 85 % rel. Feuchte mit $15 \cdot 10^6 \text{ lux} \cdot \text{h}$ belichtet. Dann wird der Rückgang der Dichte bei $D = 1,0$ bestimmt ($\Delta DL_{1,0}$).

In Beispiel 1 werden folgende Verbindungen verwendet:

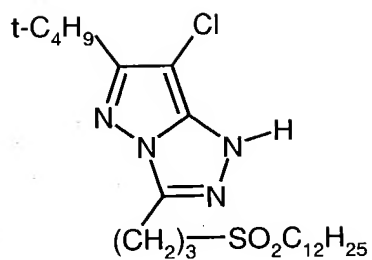
GB-1



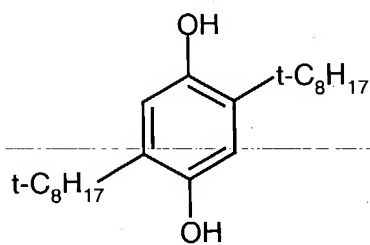
PP-1



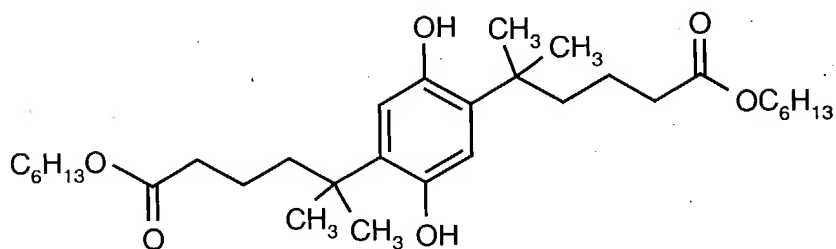
PP-2



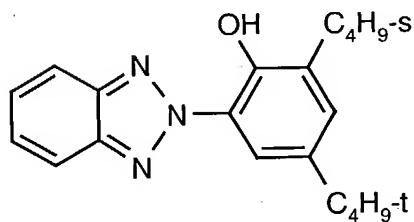
SC-1



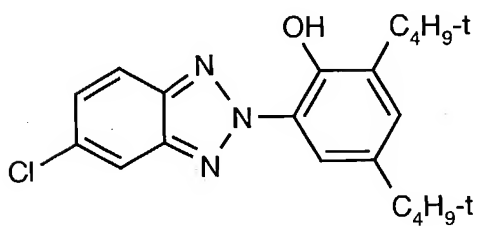
SC-2



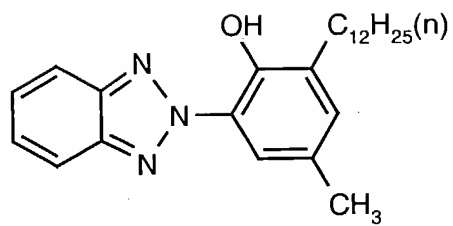
UV-1



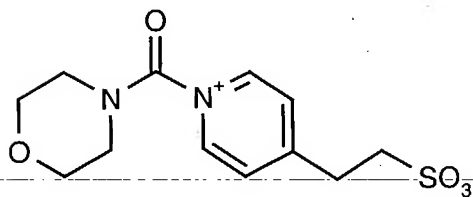
UV-2



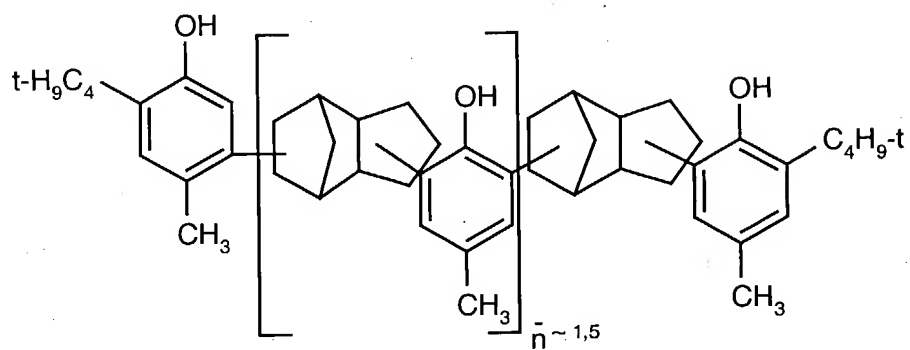
UV-3



H-1



ST-1



W-1

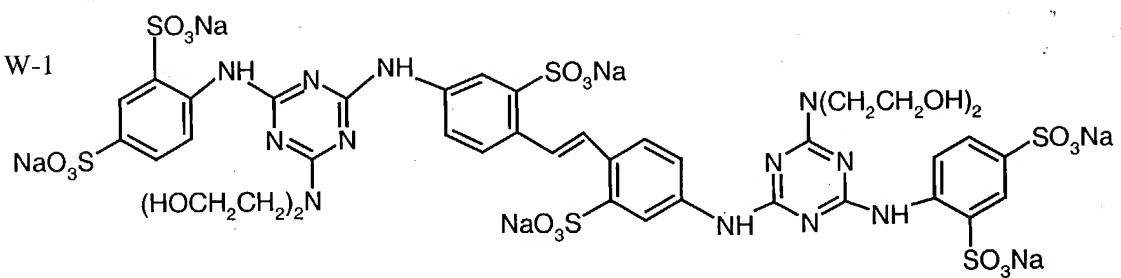


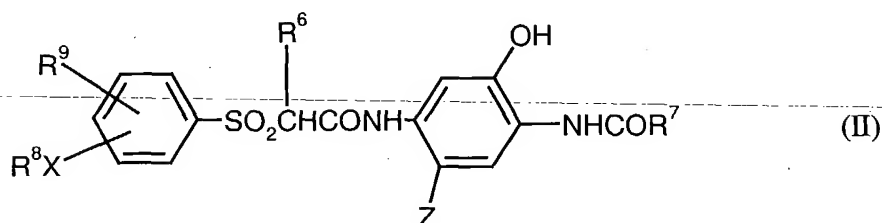
Tabelle 1

Schicht- aufbau	Schicht 4 Pp-Kuppler	Schicht 6 Bp-Kuppler	Nebendichte (%) Pp-Kuppler		Nebendichte (%) Bp-Kuppler		Dunkelstabilität $\Delta DD_{1,0}(\%)$		Lichtstabilität $\Delta DL_{1,0}(\%)$	
			ND _{gb}	ND _{bg}	ND _{gb}	ND _{pp}	pp	bg	pp	bg
101(V)	PP-1	BG-1	22,6	6,4	11,8	28,6	- 3	- 38	- 47	- 27
102(V)	PP-2	BG-2	24,5	7,4	11,9	29,0	0	- 36	- 53	- 29
103(V)	I-1	BG-3	21,5	5,6	12,7	37,9	- 2	- 5	- 4	- 37
104(V)	I-9	BG-4	21,7	5,5	9,7	27,6	- 4	- 14	- 5	- 76
105(V)	I-13	BG-5	21,3	5,8	9,8	31,3	- 1	- 6	- 5	- 32
106(V)	PP-1	II-1	22,5	6,7	10,3	25,3	- 2	- 8	- 43	- 35
107(E)	I-13	II-1	21,8	5,6	10,5	25,1	- 1	- 7	- 3	- 34
108(V)	PP-1	II-3	22,8	6,5	10,1	25,4	- 4	- 9	- 45	- 33
109(E)	I-13	II-3	21,5	5,5	10,8	25,3	- 1	- 9	- 5	- 37
110(V)	PP-2	II-16	24,3	7,6	13,3	20,7	0	- 7	- 60	- 33
111(E)	I-13	II-16	21,3	5,6	13,2	20,9	- 3	- 7	- 7	- 32
112(V)	PP-1	II-24	22,6	6,5	10,3	25,6	- 3	- 9	- 43	- 37
113(E)	I-13	II-24	21,9	5,8	10,9	25,3	- 1	- 8	- 6	- 36
114(V)	PP-2	II-28	22,3	7,6	10,5	25,0	- 2	- 6	- 65	- 34
115(E)	I-7	II-28	21,4	5,4	10,1	24,9	- 4	- 8	- 5	- 33
116(V)	PP-1	I-46	22,8	6,8	11,0	25,7	- 1	- 9	- 45	- 37
117(E)	I-13	I-46	21,9	5,6	11,2	25,6	- 2	- 7	- 6	- 34

Wie aus Tabelle 1 klar hervorgeht, zeigt nur die erfindungsgemäße Kombination gleichzeitig eine sehr gute Farbwiedergabe, Dunkelstabilität und Lichtstabilität.

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Kopiermaterial mit wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden und wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass der Blaugrünkuppler der Formel (II)



entspricht, worin

R⁶ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

R⁷ eine Alkyl-, Aryl- oder Hetarylgruppe,

R⁸ eine Alkyl- oder Arylgruppe,

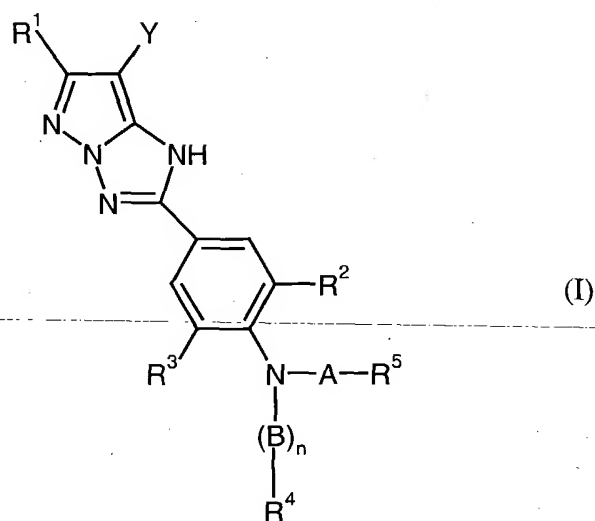
R⁹ eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Acylamino-, Sulfonyloxy-, Sulfamoylamino-, Sulfonamido-, Ureido-, Hydroxycarbonyl-, Hydroxycarbonylamino-, Carbamoyl-, Alkylthio-, Arylthio-, Alkylamino- oder Arylaminogruppe oder ein Wasserstoffatom,

Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe,

X S, NH oder NR¹⁰ und

R^{10} eine Alkyl- oder Arylgruppe bedeuten,

und der Purpurkuppler der Formel



5

entspricht, worin

R^1 einen tertiären Alkylrest,

10

R^2 und R^3 jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Substituentengruppe,

Y ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen Aryloxyrest,

A und B jeweils -CO- oder -SO₂-,

15

n 0 oder 1,

R^4 ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest oder einen Arylrest und

20

R^5 einen Alkylrest, einen Arylrest, einen Alkoxyrest, einen Alkylamino-
rest oder einen Arylamino-
rest bedeuten, oder

R^4 und R^5 verbunden sein können, um einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring zu bilden.

2. Farbfotografisches Kopiermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass in Formel (II)

R^6 eine Alkylgruppe,

R^7 eine unsubstituierte oder substituierte Phenyl-, Thenyl- oder Thiazolylgruppe,

R^8 eine Alkylgruppe,

R^9 ein Wasserstoffatom,

Z ein Chloratom und

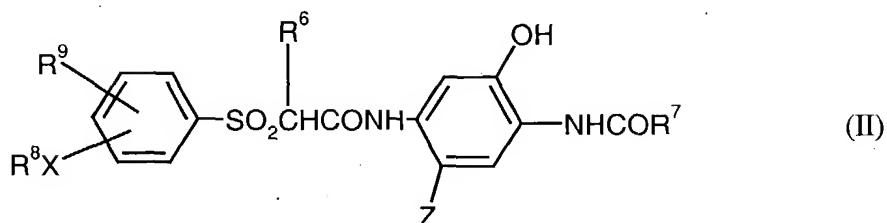
X ein Schwefelatom bedeuten.

3. Farbfotografisches Kopiermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass die Silberhalogenide der Silberhalogenidemulsionsschichten zu
wenigstens 95 Mol-% aus AgCl bestehen.

4. Farbfotografisches Kopiermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass die Gelbkuppler zur Gruppe der Pivaloylacetanilid-Zweiäquivalent-
kuppler gehören.

Farbfotografisches Kopiermaterial**Zusammenfassung**

Ein farbfotografisches Kopiermaterial mit wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden und wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenid-emulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass der Blaugrünkuppler der Formel



entspricht, worin

R⁶ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

R⁷ eine Alkyl-, Aryl- oder Hetarylgruppe,

R⁸ eine Alkyl- oder Arylgruppe,

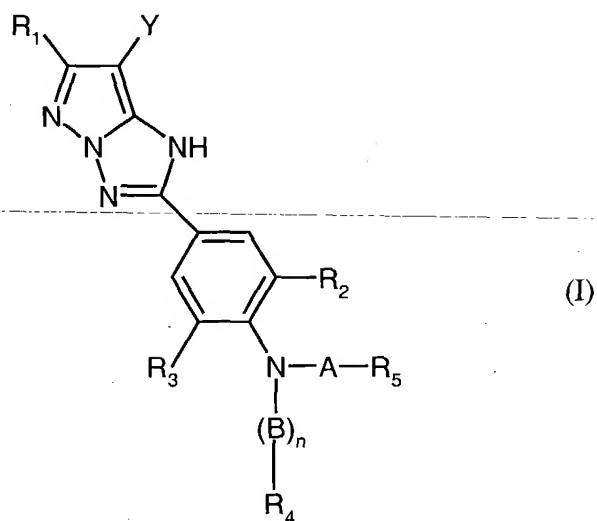
R⁹ eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Acylamino-, Sulfonyloxy-, Sulfamoylamino-, Sulfonamido-, Ureido-, Hydroxycarbonyl-, Hydroxycarbonylamino-, Carbamoyl-, Alkylthio-, Arylthio-, Alkylamino- oder Arylamino- oder ein Wasserstoffatom,

Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe,

X S, NH oder NR^{10} und

R^{10} eine Alkyl- oder Arylgruppe bedeuten,

und der Purpurkuppler der Formel



entspricht, worin

R^1 einen tertiären Alkylrest,

R^2 und R^3 jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Substituentengruppe,

Y ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen Aryloxyrest,

A und B jeweils -CO- oder -SO₂-,

n 0 oder 1,

R^4 ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest oder einen Arylrest und

R^5 einen Alkylrest, einen Arylrest, einen Alkoxyrest, einen Alkylaminorest oder einen Arylaminorest bedeuten, oder

R^4 und R^5 verbunden sein können, um einen fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring zu bilden,

zeichnet sich durch eine gute Farbwiedergabe, Dunkelstabilität und Lichtstabilität aus.